起電力測定法による溶融 Al-Si-Fe 3 元合金の活量測定*

三 谷 裕 康** 永 井 宏*** 大 谷 健***

Hiroyasu Mitani, Hiroshi Nagai and Takeshi Ohtani : Activity Measurements of the Ternary Liquid Al-Si-Fe System by the EMF Method. A new process utilizing the subhalide reaction for refining of aluminum from crude aluminum alloys is a subject of increasing concern. In this process, the ternary Al-Si-Fe alloy containing various amounts of silicon and iron which is produced by the direct reduction of Bauxite or alumina-bearing ores is used as the raw material. Therefore, on selecting the raw material composition suitable to this process, it is very important to know the thermodynamic properties of the ternary Al-Si-Fe system. However, very little work has been reported about them.

** 大阪大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Osaka)

* アルミニウムの乾式製錬に関する研究 (第 4 報)

In this report, the activities of Al in the ternary liquid Al-Si-Fe system were determined by e.m.f. measurements of the reversible concentration cell

in the range 750°~1100°C.

Using the obtained activities of Al, the activities of Si and Fe at 1000°C were calculated by Schuhmann's tangent intercept procedure.

Judging from the obtained activities of Al, Si and Fe, it was concluded that the liquid Al-Si-Fe alloy with Fe/Si=1.5 is most suitable to this process as the raw material.

(Received August 7, 1969)

I. 緒 言

アルミニウムと三塩化アルミニウムとの不均化反応を利用したサブハライド法の原料となるアルミニウム合金は、ボーキサイトあるいは含アルミナ鉱石を直接還元して得られる Al-Si-Fe 3 元合金^{(1)~(3)}であり、Si および Fe を種々の割合で含有している。

したがってサブハライド法によって Al-Si-Fe 3 元合金から Al を得ようとする場合、Al-Si-Fe 合金の組成と反応性との関係を熱力学的に検討する必要がある。この場合、合金中の Al と AlCl_3 との反応性を大きく支配するものは Al の活量であるから^{(4)~(6)}、まず Al-Si-Fe 3 元合金の活量を知らねばならない。しかるに Al-Si 2 元合金^{(4)~(7)}および Al-Fe 2 元合金の活量^{(8)~(10)}は種々の温度で測定されているにもかかわらず、Al-Si-Fe 3 元合金の活量は全く測定されていない。

本実験では溶融 Al-Si-Fe 3 元合金中の Al の活量を起電力法により 750°~1100°C の温度範囲で測定し、測定した Al の活量より Schuhmann⁽¹¹⁾の方法によって Si および Fe の活量を求めた。さらに求めた Al, Si および Fe の活量より、サブハライド法の原料としていかなる組成の Al-Si-Fe 3 元合金が適しているかを、合金中の Al と AlCl_3 ガスとの反応性および生成 Al 中の不純物として Si および Fe の混入に注目して検討した。

II. 実験方法

1. 試 料

起電力測定に供した Al-Si-Fe 3 元合金試料の化学組成および Al-Si-Fe 3 元系の初晶面等温線⁽¹²⁾の概略図を Fig.1

- (1) J. Glasser and W.E. Few : J. Metals, **14** (1962), 126.
- (2) M.M. Striplin and W.M. Kelley : Chem. Eng. Prog., **43** (1947), 569.
- (3) 早川 : 電気化学, **15** (1947), 19.
- (4) 三谷, 永井 : 金属学会誌, **31** (1967), 1296.
- (5) 三谷, 永井 : 金属学会誌, **32** (1968), 752.
- (6) 三谷, 永井 : 金属学会誌, **33** (1969), 344.
- (7) 幸塚, 八杉, 中島, 森山 : 電気化学, **34** (1966), 35.
- (8) A. Coskun and J.F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 253.
- (9) J. Eldridge and K. L. Komarek : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 226.
- (10) S.V. Radcliffe, B.L. Averbach and M. Cohen : Acta Met., **9** (1961), 169.
- (11) R. Schuhmann, Jr. : Acta Met., **3** (1955), 219.

に示す。まず 99.99% の高純度 Al, 99.9% の Si および電解鉄を原料として、高周波真空炉により Fig.1 における A~G 点で示した組成の母合金を溶製した。各母合金に 99.99% の高純度 Al を添加し、純 Al を頂点として放射状に伸びる 7 本の定モル比合金系 (A~G 合金系) を作成した。各定モル比合金系の Fe と Si との重量比は 0.133, 0.338, 0.561, 1.000, 1.667, 3.040 および 6.940 である。

Fig.1 Compositions of alloy electrodes and its mother alloys

- A~G Mother alloys of electrodes
- Chemical composition of electrodes

2. 装 置

起電力測定に使用した電池は、次に示す可逆濃淡電池である。

合金中の Al 活量は次式より、純 Al と Al-Si-Fe 3 元合金との電位差を測定することにより求めることができる。

$$\mu_{\text{Al}} = RT \ln a_{\text{Al}} = -n F E \quad (1)$$

ここで μ_{Al} は Al の化学ポテンシャル, R は気体定数, F はファラデー定数, n はイオンの原子価で本実験の場合 3 である。

実験装置の概略を Fig.2 に示す。Fig.2 において塩化物浴 ⑧ および Al 電極 ⑤ よりなる濃淡電池は上下両端を真鍮製水冷ジャケット ③ によって固定された不透明石英管 ② により密閉されている。Al 電極より外部に通ずる導線 ⑩ には直径 1 mm のタンタル線を使用し、タンタル導線

(12) 武田, 六崎 : 鉄と鋼, **5** (1940), 1.

は溶融塩 ⑧ に接触しないように高アルミナ製管 ⑫ によって保護されている。塩化物浴には 300°C で 10 時間以上の真空加熱により十分に乾燥せしめた特級 KCl と NaCl とを等モル配合したものに、昇華精製した AlCl_3 を約 5% 加えたものを使用した。またルツボ ⑥⑦、保護管 ⑫ およびシールド ⑪ 等本実験に使用したアルミナ製品はすべて高アルミナ製のものを使用した。

Fig. 2 Schematic diagram of apparatus

- ① Furnace ② Quartz tube ③ Brass cap
④ Alumina tube ⑤ Al electrode ⑥ Alumina crucible ⑦ Alumina crucible ⑧ Electrolyte
⑨ Thermocouple ⑩ Ta lead ⑪ Radiation shield ⑫ Alumina tube

3. 実験方法

まず前記の Al-Si-Fe 3 元合金および標準電極となる純 Al 約 10~20 g を精製アルゴンガス気流中で高アルミナ製ルツボ ⑥ 内に溶融せしめ、その中に高アルミナ製管によって保護されたタンタル導線を挿入し、速やかに凝固させた。上記のようにして作成した 3 個の Al 電極を高アルミナ製ルツボ ⑦ 内に塩化物混合塩と共に固定し、速やかに不透明石英管 ② 内の所定の場所に密閉した。管内を約 5 分間真空に引いた後、精製アルゴンガスで置換して大気圧 +5 mmHg のアルゴン雰囲気中で所定の温度に昇温した。所定の温度に到達してから約 2 時間保持した後、精密密直電位差計を用いて起電力が一定になるまで 20 分間隔で測定した。測定温度は 750°, 800°, 850°, 900°, 950°, 1000°, 1050° および 1100°C とし、測定順序を 750°, 800°, 900°, 1000°, 850°, 950°, 1050°, 1100°C とした。

上記のように測定順序を不連続にしたにもかかわらず、一定組成に対する起電力が均一液相領域において同一直線上に乗り温度の上昇に伴って直線的に増大すること、さらに一定温度における起電力の時間的変化が 6 時間で ± 0.2

mV 以内であること、および測定前後における Al 電極の重量および組成変化がほとんどないことから、本実験で使用する濃淡電池は可逆的に作用しているものと考えられる。一方タンタル導線は高温で長時間 Al 電極中に保持すると著しく侵食されるので、1000°C 以上の測定では測定時のみ Al 電極中に浸漬した。

III. 実験結果

本実験では Fig. 1 の Al-Si-Fe 3 元系状態図中、純 Al を頂点として放射状に伸びる 7 本の A~G 定モル比合金系について、均一液相領域および固液共存領域における起電力を測定した。測定した起電力から (1) 式により Al の活量を求め、さらに Schuhmann⁽¹¹⁾ の方法によりそれぞれ Si および Fe の活量を求めた。

1. Al-Si および Al-Fe 2 元合金中の Al の活量

Al-Si 2 元系の活量については、すでに幸塚ら⁽⁷⁾の起電力測定法による報告があるので、本研究では予備実験として $N_{\text{Al}} = 0.823, 0.704, 0.628, 0.518$ の 4 組成について測定した結果、幸塚らの結果と極めてよく一致した。したがって Al-Si 2 元合金中の Si 活量の計算には幸塚らの結果をそのまま使用した。

一方溶融 Al-Fe 2 元合金中の Al の活量は、従来起電力法以外の方法⁽⁵⁾⁽⁸⁾で測定されており、測定温度範囲および測定濃度範囲が限られているため、後述する Al-Si-Fe 3 元合金中の Fe の活量を計算するには数値が不足している。

著者らは前報⁽⁵⁾において気泡噴流法により溶融 Al-Fe 2 元合金中の Al の活量を測定したのであるが、本実験では前報の測定結果の妥当性を確かめることを目的として、溶融 Al-Fe 2 元合金中の Al 活量を起電力法によって測定した。 $N_{\text{Al}} = 0.956, 0.924, 0.908, 0.882$ および 0.857 の Al-Fe 2 元合金について測定した起電力と温度との関係を Al-Fe 2 元系平衡状態図と共に Fig. 3 に示す。Fig. 3 における破線は前報⁽⁵⁾に示したように、Hauffe および Wagner⁽¹³⁾の導いた次式および平衡状態図⁽¹⁴⁾から、金属間化合物 θ と

$$\Delta\mu_{\text{Al}} = (\Delta H_f/\theta) [N_{\text{Fe}} \Delta T / (N_{\text{Al}} - X_{\text{Al}}) + X_{\text{Fe}} \int_{X_{\text{Al}}}^{N_{\text{Al}}} \Delta T d N_{\text{Al}} / (N_{\text{Al}} - X_{\text{Al}})^2] \quad (2)$$

平衡する液相線上の組成を有する溶融 Al-Fe 2 元合金中の Al の化学ポテンシャルを計算し、(1) 式により起電力に換算したものである。

測定した Al-Fe 2 元合金の起電力は固溶共存領域 (1 + θ) において計算値 (破線) に沿って温度の上昇とともに増大し、均一液相領域に達すると屈折して直線的に増大する。測定値は固液共存領域において計算値より僅かに大きな値となるが、互いに極めてよく一致した傾向を示している。

(13) K. Hauffe und C. Wagner : Z. Elektrochem.u. Angewante Phys.Chem., **46** (1940), 160.

(14) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).

さらに均一液相領域での起電力法による測定値を 1200°C まで延長して求めた Al の活量は、前報⁽⁵⁾の気泡噴流法で求めた値より僅かに Raoult の法則に近い値となるが、起電力法における外挿値と気泡噴流法による測定値とは互によく一致しており、気泡噴流法による測定結果が妥当なものであることを再確認した。

Fig.3 Temperature dependence of e.m.f. for Al-Fe binary alloys and phase diagram

2. Al-Si-Fe 3 元合金中の Al の活量

本実験では Fig.1 に示した組成を有する $\text{Fe/Si}=0.133, 0.338, 0.561, 1.000, 1.667, 3.040$ および 6.940 の 7 種類の A~G 定モル比合金系について活量を測定した。一例として A 合金系について測定した起電力の温度依存性を Fig.4 に示す。Fig.4 において明らかなように、起電力は Al 濃度の減少に伴って増大する。また均一液相領域における測定値は温度の上昇に伴って直線的に増大し、均一液相領域と固液共存領域との境界すなわち溶融点において明確な屈折が見られる。

測定した起電力と温度との関係から (1) 式より Al の活量を求めた。A 合金系について求めた Al の活量を Fig.5 に示す。Fig.5 より明らかなように Al の活量は均一液相領域では Raoult の法則より僅かに負に偏倚しているが、固液共存領域に入ると屈折して正に偏倚する傾向を示す。

B~G 合金系についても同様に Al の活量を求め、Al-Si-Fe 3 元系についてまとめた。Al-Si-Fe 3 元系における Al の等活量曲線は $800^{\circ}\text{C}, 900^{\circ}\text{C}$ および 1000°C について求めたが、紙面の関係上一例として 1000°C について求めた Al の

Fig.4 Temperature dependence of e.m.f. for A alloy system

Fig.5 Activities of Al in A alloy system, referred to liquid Al

Fig.6 Isoactivity lines of Al at 1000°C

等活量曲線を Fig. 6 に示す。Al の等活量曲線は Al-Fe 2 元系側に近づくほど Al 低濃度側に突出しており、Al 等濃度での Al 活量は Al-Fe 2 元系に近づくほど大きな値を示すことがわかる。しかしながら固液共存領域 ($l+\theta$) に入ると Al の等活量曲線は屈折し、共軛線に沿って直線となる。

3. Si および Fe の活量

溶融 Al-Si-Fe 3 元合金について Al の等活量曲線が得られたので、それより Si および Fe の活量を計算した。3 元系での計算法には Darken⁽¹⁵⁾, Wagner⁽¹⁶⁾ および Schuhmann⁽¹¹⁾ の方法があるが、Al-Fe あるいは Fe-Si 2 元系全域にわたっての活量値がないので、本研究では Schuhmann の方法によって Si および Fe の活量を求めた。

Schuhmann の方法によって、Si および Fe の活量は次式より

$$[\mu_{\text{Si}}^{\text{II}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{I}} - \int_{\mu_{\text{Al}}^{\text{I}}}^{\mu_{\text{Al}}^{\text{II}}} (\partial n_{\text{Al}} / \partial n_{\text{Si}}) \mu_{\text{Al}}, n_{\text{Fe}} d\mu_{\text{Al}}] n_{\text{Si}} / n_{\text{Fe}} \quad (3)$$

求められる。

ここで $\mu_{\text{Si}}^{\text{II}}$ および $\mu_{\text{Al}}^{\text{II}}$ は任意の組成 (II) の合金中における Si および Al の化学ポテンシャル、 $\mu_{\text{Si}}^{\text{I}}$ および $\mu_{\text{Al}}^{\text{I}}$ は基準組成 (I) の合金中における Si および Al の化学ポテンシャルである。また $(\partial n_{\text{Al}} / \partial n_{\text{Si}}) \mu_{\text{Al}}, n_{\text{Fe}}$ の値は求めた Al の等活量曲線に引いた接線と Al-Si 2 元系との交点の示す組成を原子分率比に変換したものである。この値を $(n_{\text{Si}} / n_{\text{Fe}})$ が一定すなわち純 Al を頂点として放射状に伸びる定モル比合金系にそって基準組成 I より任意の組成 II まで積分することにより、組成 II の合金中における Si の化学ポテンシャルを求めることができる。Fe の化学ポテンシャルも同様にして、各定モル比合金系について $(\partial n_{\text{Al}} / \partial n_{\text{Fe}}) \mu_{\text{Al}}, n_{\text{Si}}$ の値を求め、基準組成 I より任意の組成 II まで積分して Fe の活量を求めた。ただし (3) 式における基準組成 I には 95 wt% Al を採用した。また $\mu_{\text{Si}}^{\text{I}}$ および $\mu_{\text{Fe}}^{\text{I}}$ の値はそれぞれ Al-Si および Al-Fe 2 元合金中の Si および Fe の活量が 95 wt% において Raoult の法則に従うものとし、しかもその活量値が各々 Si および Fe 濃度の減少に比例して零まで減少するものと仮定して、 $\mu_{\text{Si}}^{\text{I}}$ および $\mu_{\text{Fe}}^{\text{I}}$ の値を定めた。以上のようにして求めた Si の等活量曲線を Fig. 7 に、Fe の等活量曲線を Fig. 8 に示す。Si の等活量曲線は $a_{\text{Si}} \geq 0.15$ においては等 Si 濃度線にはほぼ平行な曲線を示すが、低 Si 濃度においては θ 相の存在によって複雑な形となる。また Fe の等活量曲線は $a_{\text{Fe}} \leq 0.02$ においてゆるやかな曲線を示すが、 $a_{\text{Fe}} \geq 0.04$ では E 合金系付近から急激に屈曲し、固液共存領域においては共軛線に沿って直線となる。

一方 Schuhmann⁽¹¹⁾ の理論によれば三つの等活量曲線の

(15) L.S. Darken : J. Amer. Chem. Soc., **72** (1950), 2909.

(16) C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Press, (1952), p. 19.

間には密接な関係があり、3 元系内の任意の点において三つの等活量線に引いた接線と 2 元系との三つの交点 ($T_{1,23}$, $T_{2,13}$, $T_{3,12}$) は一直線上に乗らねばならない。ここで $T_{1,23}$ とは成分 1 の等活量線に引いた接線と成分 2-成分 3 からなる 2 元系との交点を示している。本実験結果では各活量曲線が複雑に屈曲しているため、その確認は困難であったがほぼ直線関係を満足した。

Fig. 7 Isoactivity lines of Si at 1000°C

Fig. 8 Isoactivity lines of Fe at 1000°C

IV. 考 察

ボーキサイトあるいは含アルミナ鉱石を直接還元して得られる Al 合金は 40~70 wt% の Al を含有する Al-Si-Fe 3 元系を主体とする合金であると報告されている^{(1)~(3)}。たとえば Al 含有量を 60 wt% 一定とし、種々の割合で Fe および Si を含有する Al-Si-Fe 3 元合金を原料とした場合について、Al と AlCl_3 の反応性および生成 Al 中における Fe および Si の含有量について検討する。

求めた Al, Si および Fe の活量面をそれぞれ 60 wt% Al において切断し、その切断面を Fig. 9 に示す。Al-Si 2 元

系の側から Fe 濃度の増加に伴って Fig.9 における Al の活量が增大し, Fe/Si=1.5 付近で最大となり, さらに固液共存領域に入ると急激に減少する. Fe の活量も同様に Fe 濃度の増加に伴って増大し, Fe/Si=1.5 付近よりはば一定値となるが, その値はきわめて小さく, 約 0.17 となる. 一方 Si の活量は Al-Si 2 元系で最大値を示し, Fe 濃度の増加に伴って急激に減少して, Fe/Si=1.5 付近で 0.11 の最小値となる.

Fig.9 Concentration dependence of a_i in liquid ternary Al-Si-Fe alloys with 60 wt% Al at 1000°C

サブハライド反応で合金中の Al と AlCl_3 との反応性の点から原料組成を選択するならば, 前報⁽⁶⁾で示したように Al の活量が大いほど反応性が良好となるのであるから, Fig.9 における Fe/Si=1.5 すなわち E 合金系付近の組成を有する Al-Si-Fe 3 元合金が原料として最適であることがわかる. この結果は Si および Fe 含有量の異なる Al-Si-Fe 3 元合金と AlCl_3 ガスとを一定時間反応せしめた場合, 残渣中の Al 量が Fe/Si=1.5 の合金を原料に使用した場合に最小になるという田辺ら⁽¹⁷⁾の実験結果と極めてよく一致しており, その妥当性を活量の面から裏付けることができる.

一方生成 Al 中への Si および Fe の混入について考察する. Si および Fe の混入が次の反応によるものとするなら

(17) 田辺, 今野, 沢田, 高橋: 電気化学, **32**(1964), 358.

ば⁽⁷⁾, Si および Fe の活量が小さいほど, 生成 Al への Si および Fe の混入量は少ないと考えられる.

なお Fe/Si=1.5 の組成で Si の活量は最小値をとり, 逆に Fe の活量は最大となるが, それらの値は前述のようにとにも小さく, 幸塚らの計算結果⁽⁷⁾によれば, Fe/Si=1.5 の組成の Al-Si-Fe 3 元合金から得られる Al 中への Si および Fe の混入はきわめて微量であろうと推測される. したがって上述のように Al と AlCl_3 との反応性の点から, Fe/Si=1.5 の組成の Al-Si-Fe 3 元合金がサブハライド製錬の原料として最適であると考えられる. しかしながら前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾の Al-Si および Al-Fe 2 元合金から得た生成 Al 中の不純物を分析した結果によれば, 生成 Al 中の Si および Fe の含有量は計算値よりはるかに高いので, 今後生成 Al 中への不純物の混入経路および混入量について詳細に検討する必要がある.

V. 結 言

(1) 起電力測定法により熔融 Al-Si-Fe 3 元合金中の Al の活量を 750°~1100°C の温度範囲で測定した. Al の等活量曲線は Al-Fe 2 元系側に近づくほど Al 低濃度側に突出しており, Al 等濃度における Al の活量は Al-Fe 2 元系に近づくほど大きな値を示す.

(2) 測定した Al の活量から Schuhmann の方法⁽¹¹⁾によって, Si および Fe の活量を算出した. Si の等活量曲線は $a_{\text{Si}} \geq 0.15$ においては等 Si 濃度線にほぼ平行な曲線を示すが, 低 Si 濃度においては θ 相の存在によって複雑な形となる. 一方 Fe の等活量曲線は $a_{\text{Fe}} \leq 0.02$ においてゆるやかな曲線を示すが, $a_{\text{Fe}} \geq 0.04$ では E 合金系付近から急激に屈曲し, 固液共存領域において共軛線に沿って直線となる.

(3) 求めた Al, Si および Fe の活量より, Fe/Si=1.5 付近の組成を有する Al-Si-Fe 3 元合金がサブハライド製錬の原料として最適であることがわかる. この結果は Al-Si-Fe 3 元合金と AlCl_3 との反応性を測定した田辺ら⁽¹⁷⁾の結果の妥当性を, 活量の面から裏付けることができる.

終りに本研究に協力された, 当時の卒研生現在大阪大学大学院在学中の西川完造工学士, 並びに試料の分析に協力された西浦道子技官に深甚の謝意を表します.